

鉄中イオン注入された銅原子の析出挙動に関する研究

著者	村山 光宏
号	1781
発行年	1995
URL	http://hdl.handle.net/10097/7054

氏 名	村 山 光 宏
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 原子核工学専攻
学 位 論 文 題 目	鉄中にイオン注入された銅原子の析出挙動に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 山口 貞衛
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 山口 貞衛 東北大学教授 藤野 威男 東北大学教授 山田 幸男

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

長時間運転した原子炉の压力容器は脆化すること、特に不純物として銅を多く含む鋼材は脆化しやすいことが明らかにされてから压力容器に使用されている低合金鋼およびそのモデル合金において脆化機構の究明を目的とする研究が盛んに行われ、その結果低合金鋼の脆化は銅原子の析出が原因であることが明らかにされた。これまでに低合金鋼 (A 533B) 及びモデル合金 (Fe-Cu, Fe-Ni-Cu) において時効及び中性子照射により生じる微視的構造の変化、特に溶質銅原子の析出挙動は、透過型電子顕微鏡 (TEM(EDX)), 高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM), アトムプローブ FIM (APFIM), 中性子小角散乱 (SANS) などの手法によりかなり詳細な研究が行われている。しかし、析出の初期過程では、(1) 析出物の大きさが TEM の分解能の限界に近いために構造解析が困難であること、(2) 熱時効と中性子照射では析出挙動が異なること、(3) 照射試料における実験結果が不足していること、などのいくつかの問題が残されている。上述の問題を解決するために、本研究ではイオン注入法により α -Fe 中に添加された Cu 原子の析出挙動、特に析出の初期過程における析出物の形状と構造を明らかにする目的で EDX と組合わせた TEM 観察および APFIM 観察による研究を行った。

イオン注入法は、 α -Fe に固溶限を越える高濃度の Cu を添加することができる、注入に伴い大量の照射欠陥が導入されるために中性子照射下の低合金鋼のように多量の欠陥が存在する合金系の析出挙動を調べることができる、などの特徴を持つ。

第 2 章 実 験

本章では、TEM 観察用および APFIM 観察用の試料の作製方法および実験装置について述べている。

第 3 章 結 果

イオン注入前の Fe 試料、室温で Cu を注入した試料およびイオン注入後 550℃ で 3 時間の熱処理を行った試料について TEM/EDX 観察および APFIM 観察を行った。TEM/EDX 観察用試料は真空蒸着薄膜および電解研磨膜であり、種々の結晶方向の観察を容易にするため膜の方位の異なる 2 種類の試料について観察を行った。

再結晶化処理を行った蒸着膜および電解研磨試料は結晶粒の大きな単結晶状であり、電子顕微鏡像には転位および試

料の湾曲による回折コントラストのみが認められた。また、電子線回折図形は bcc 構造に特有の単結晶状回折図形であり、酸化物などによる余分な回折点は認められなかった。

イオン注入を行った直後の試料は結晶粒が微細化しほぼ100nmのモザイク状になっていた。さらに制限視野回折図形には Fe の bcc 構造からの回折点以外に $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 2 & 2 & 4 \\ 3 & 3 & 3 \end{bmatrix}$ などで指数付けされる回折点が現れていた。更にこの非整数の回折点を用いて結像した暗視野像には高密度のバンド状コントラストが観察された。このような非整合の回折点は bcc {1 1 2} 面で生じる双晶とそれに伴う多重反射によって生じる可能性と AuTe₂ 型の規則格子を持つ合金が試料中に形成したために生じる可能性が考えられる。そこで、EDX によりバンド状のコントラストを示す部分を組成分析した結果、この部分の Cu 濃度は約 2.4at. %であり試料の平均 Cu 濃度とほとんど違いが生じていなかった。従ってこのバンド状のコントラストは母相と整合し、母相中に埋め込まれた形で存在する微細な bcc {1 1 2} 双晶が注入によって膜中に形成したためと結論される。また、高倍率で電子顕微鏡観察を行った結果、試料中には微小な黒または白の円形コントラストの存在が認められた。

この試料の FIM 観察を行ったところ、FIM 像には Cu を含む微小な析出物の存在を示す輝度の異なる領域が見られた。また、輝度の異なる領域内の輝度は母相の Fe 原子が作る同心円上にあることから、この微小な析出物は母相と整合して存在していることが分かった。更にアトムプローブ分析の結果、注入直後の状態で膜中の Cu 原子は均一に分布しておらず、Cu 濃度には揺らぎが存在し、この濃度揺らぎから試料中に約 2～3 nm のサイズの Cu を含む析出物が存在していることが明らかになった。この微小な析出物は TEM 観察で見られた微少な黒または白の円形コントラストに対応したものと考えられ、アトムプローブ分析から求めた組成は約 78at. %Cu である。

注入後 550℃で 3 時間の熱処理を行った試料では、微細な双晶が減少し黒または白の円形コントラストの密度が増加した。このようなコントラストが析出粒子によるものであるかを調べるためには通常暗視野像を用いた電子顕微鏡観察を行う必要がある。しかし、大きさが数 nm の粒子の場合には回折点が散漫になり暗視野像を得ることが困難である。そこで、EDX 分析を行うことによって Cu を含む析出部のコントラストとボイドや転位ループなど他の原因によるものを識別した。この結果、熱処理後の試料に大きさが 10nm 以下の微小な Cu を含む析出物と大きさ 10～30nm 程度のほぼ球状の Cu を含む析出物が存在していること、この析出物の組成は大きさによって異なるがおおよそ 70at.%Cu 程度である事が分かった。さらに集束ビームによる微小領域回折を行った結果、大きさ 30nm 程度の析出物は積層順序が正順 (ABCABC…) と逆順 (ACBACB…) の fcc 結晶が fcc {1 1 1} 面を双晶面とする層状構造をとっていることが見いだされた。

更に、試料のアトムプローブ分析からも～3 nm と～10nm の 2 種類の大きさの Cu を含む析出物が存在することが認められている。

第 4 章 考 察

本章では、第 3 章に示した結果について(1) Cu イオン注入による Fe 膜の微細構造の変化(2) イオン注入 Fe 膜における Cu を含む析出物の成長(3) Cu を含む析出物の化学組成(4) Cu を含む析出物の結晶構造についての考察を述べている。

第 5 章 ま と め

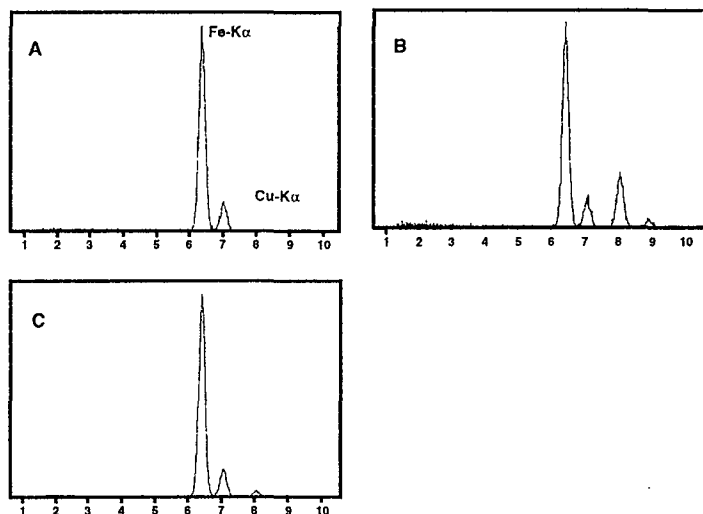
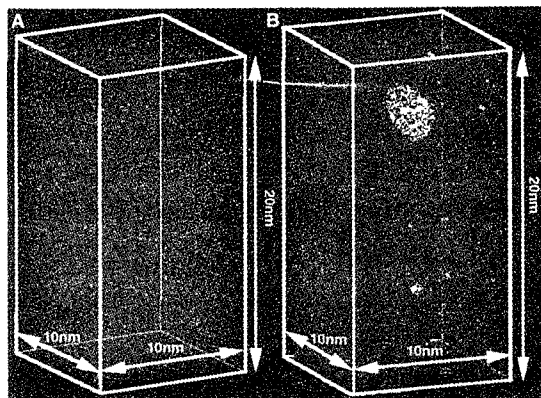
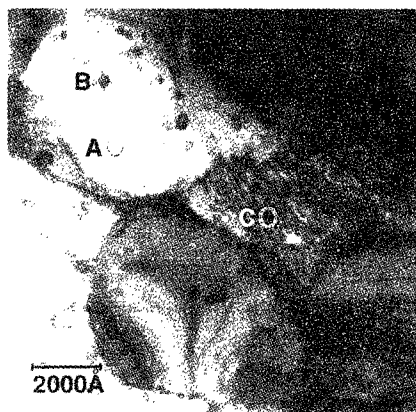
イオン注入により Fe 膜の構造が単結晶状からモザイク状に変化したり、膜中に微細な双晶が形成されたりするなど、微細構造の変化が認められた。

また、EDX と組み合わせた TEM 観察および APFIM 観察によって、注入直後の状態でも約 2～3 nm のサイズの Cu を含む析出物が見いだされた。この結果は、冶金学的方法を用いて作製した固溶体の熱時効による析出に比べて析出物の成長が速くなっていることを示しており、イオン注入によって生成される大量の空孔の存在による拡散の促進のため析出の進行が速くなったものと考えられる。FIM 観察よりこの 2～3 nm サイズの析出物は母相と整合な bcc 構造を取っていること、この析出物の組成は約 78at. %であることが分かった。これらの結果は従来の研究では報告されておらず、本研究によってはじめて得られた知見である。

熱処理後の試料の TEMEDX 観察により、Cu を含む析出物の大きさはそれが存在する結晶粒により著しく異なるこ

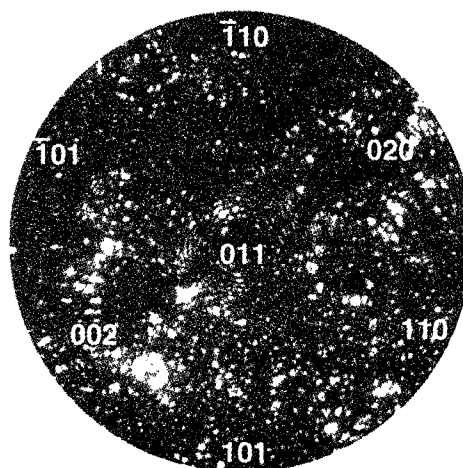
とが見いだされた。

これは、イオン注入による損傷が不均一に生じた結果結晶粒内の空孔密度が粒によって大きく違い、粒によって拡散速度が異なるためと考えられる。比較的大きな析出粒子において集束ビームによる微小領域回折を行った結果、 ~ 30 nm サイズの析出粒子は数多くの双晶を含む fcc 構造を取ることがわかった。EDX およびアトムプローブ測定によって得られた析出物の組成は、プローブの空間分解能、析出物のサイズと試料の厚さの比などについての補正を行った結果 70at. %Cu 前後であった。この値は中性子小角散乱やアトムプローブによってえられた従来報告されている中性小照射により形成される Cu を含む析出物の組成とほぼ一致する。



3次元アトムプローブ分析結果

- (A) イオン注入直後
- (B) 熱処理後



イオン注入直後の試料の FIM 像

電解研磨膜熱処理後の電子顕微鏡写真 (x15k) と EDX スペクトル

- (A) 母相
- (B) 大きさ 30nm の円形の析出物
- (C) 大きさ 10nm 以下の微小な析出物

審査結果の要旨

原子炉の圧力容器の照射脆化は不純物として含まれている銅の析出によることが明らかにされてから、圧力容器に使用されている低合金鋼およびそのモデル合金において、時効および中性子照射に伴う溶質銅原子の析出挙動の解明、特に析出過程への銅原子と点欠陥の相互作用の影響を明らかにすることが重要な課題となっている。

本論文は、放射線の環境を模擬する目的で、イオン注入により鉄中に添加された銅原子の析出挙動をエネルギー分散型 X 線分光を組み合わせた透過電子顕微鏡観察およびアトムプローブ電界イオン顕微鏡観察により研究した結果をまとめたもので、全編 5 章からなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では、この研究に用いた試料、実験装置、実験操作、分析方法について述べている。

第 3 章では、透過電子顕微鏡観察およびアトムプローブ電界顕微鏡観察を併用して、Cu イオン注入による Fe 薄膜の微細構造の変化を調べ、イオン注入直後の状態でも微細な析出粒子が既に生成していることを見出している。更に、時効にともなう析出物の形状、寸法および結晶構造の変化を検討すると共に、エネルギー分散型 X 線分光分析とアトムプローブによる質量分析によって析出粒子の化学組成を調べた結果を述べている。

第 4 章では、Cu イオン注入による Fe 薄膜の微細構造の変化、析出物の成長、析出物の化学組成および析出物の結晶構造について考察している。

第 5 章は総括であり、本研究の主要な成果を要約している。

以上要するに本論文は、高濃度の空孔が含まれる Fe-Cu 固溶体からの銅の析出は、析出粒子の成長が早いこと、析出粒子の組成は純銅でなく合金であることなど、通常の固溶体からの析出と異なる挙動を示すことを明らかにしている。このような知見は原子炉の圧力容器の寿命や安全性の評価において重要であり、原子力材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。